

DERWENT-ACC-NO: 1999-111787  
DERWENT-WEEK: 199910  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic EL element for flat panel matrix LCD - has  
hole injection layer  
formed inbetween anode and hole transportation layers and  
electron injection  
layer between electron transportation layer and cathode

PATENT-ASSIGNEE: SONY CORP[SONY]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0143861 (June 2, 1997)

PATENT-FAMILY.

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 10335066 A	December 18, 1998	N/A
011	H05B 033/22	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP10335066A	N/A	1997JP-0143861
June 2, 1997		

INT-CL\_(IPC): H05B033/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP10335066A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - An anode layer (2) is formed over a  
substrate (1). A  
hole injection layer (11) formed between the anode layer and  
a hole transportat  
ion layer (6). A light emission layer (7) is laminated on  
the hole  
transportation layer. An electron injection layer (12) is  
formed between a  
cathode (4) and an electron transportation layer (8) which is  
provided over the  
light emission layer. The light emission layer along with  
the electron and  
hole transportation layers form an organic EL layer.

USE - For flat panel matrix LCD.

ADVANTAGE - Stability of light emission is improved since

electron and hole  
injection layers are provided. The durability and  
operational stability is  
also increased. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing  
shows the sectional  
view of organic EL element. (2) Anode; (4) Cathode; (6) Hole  
transportation  
layer; (7) Light emission layer; (8) Electron transportation  
layer; (11) Hole  
injection layer; (12) Electron injection layer.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS:

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT FLAT PANEL MATRIX LCD HOLE  
INJECTION LAYER  
FORMING ANODE HOLE TRANSPORT LAYER ELECTRON INJECTION LAYER  
ELECTRON TRANSPORT  
LAYER CATHODE

DERWENT-CLASS: U12 U14 X26

EPI-CODES: U12-B03C; U14-J; X26-J;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-081658

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-335066

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 5 B 33/22

識別記号

F I  
H 0 5 B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-143861

(22) 出願日 平成9年(1997)6月2日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 石橋 義

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 鬼島 靖典

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 田村 眞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

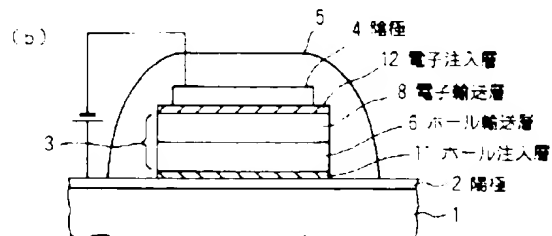
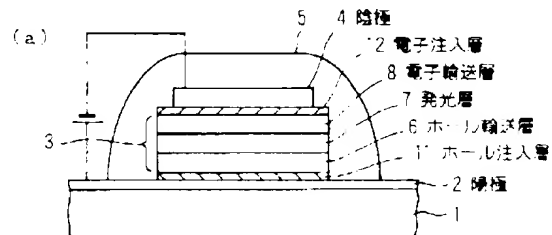
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子およびこれを用いたフラットパネルディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子等の、有機電界発光素子のホール注入効率および電子注入効率を向上し、安定な発光を得る。

【解決手段】 陽極2とホール輸送層6の間に、テトラフェニル金属を含むホール注入層11を設けるとともに、金属等の陰極4と電子輸送層8との間に、ホルフィリン誘導体からなる電子注入層12を挿入する。

【効果】 テトラフェニル金属を含むホール注入層およびホルフィリン誘導体からなる電子注入層は、それぞれ陽極-ホール輸送層間および陰極-電子輸送層間の密着性、バリア性等を向上し、ホール注入効率および電子注入効率を向上する。この結果、消費電力、素子寿命のいずれの評価項目においても優れた性能を有する有機電界発光素子およびこれを用いたフラットパネルディスプレイを提供することができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極との間に、ホール輸送層および電子輸送層を含む有機電界発光層を挟持した構造を有する有機電界発光素子において、

さらに、前記陽極および前記ホール輸送層との間にホール注入層を有するとともに、

前記陰極および前記電子輸送層との間に電子注入層を有することを特徴とする有機電界発光素子

【請求項2】 陽極上に、

ホール注入層と、

少なくともホール輸送層と、発光層と、電子輸送層とからなる有機電界発光層と、

電子注入層と、

陰極とが、

2

\* この順に順次積層された構造を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 陽極上に、

ホール注入層と少なくともホール輸送層と、電子輸送層とからなる有機電界発光層と、

電子注入層と、

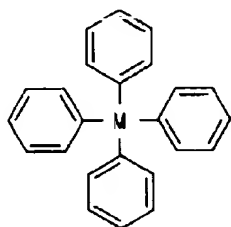
陰極とが、

この順に順次積層された構造を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子

19 【請求項4】 前記ホール注入層は、下記一般式(1)で示される少なくとも1種のテトラフェニル金属を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子

【化1】

\*



(1)

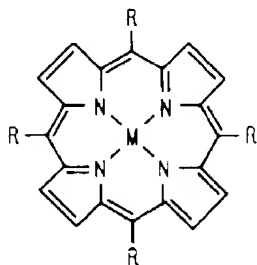
(ただし一般式(1)中、Mは金属原子を表す。)

【請求項5】 前記ホール注入層の厚さは、10nm以下であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子

\*

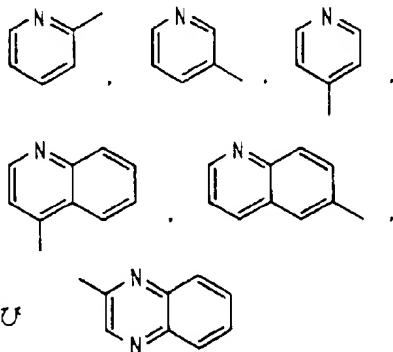
\* 【請求項6】 前記電子注入層は、下記一般式(2)で示される少なくとも1種のホルフィリン誘導体を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子

【化2】

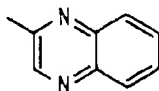


(2)

(ただし(2)式中、Rは



および



から選ばれる含窒素複素環官能基を、  
Mは金属原子をそれぞれ表す。)

【請求項7】 前記電子注入層の厚さは、10nm以下★50★であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子

子

【請求項8】 前記有機電界発光層は、

さらに蛍光色素を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子

【請求項9】 前記有機電界発光素子は、エレクトロルミネセンス素子であることを特徴とする請求項1ないし8いずれか1項記載の有機電界発光素子

【請求項10】 請求項1ないし8いずれか1項記載の有機電界発光素子を含んで構成されることを特徴とするフラットパネルディスプレイ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電流の注入により発光する発光材料および有機電子輸送材料等をその構成要素として含む有機電界発光素子およびフラットパネルディスプレイに関し、さらに詳しくは、陽極からホール輸送層へのホール注入手段、および陰極から電子輸送層への電子注入手段に特徴を有する有機電界発光素子およびこれを用いたフラットパネルディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、コンピュータやテレビジョン等の情報通信端末機器の画像表示用ディスプレイとしてはブラウン管が最も普及しており、これは輝度が高く色再現性が高い特長を有する反面、高価で重く、消費電力が大きい問題点を有する。このため、軽量薄型で高効率のフラットパネルディスプレイへの要望が大きい。現在最も多用されているフラットパネルディスプレイはアクティブマトリクス駆動方式の液晶ディスプレイであるが、視野角が狭い点、自発光でないためバックライトを使用する場合にこのバックライトの消費電力が大きい点、今後実用化が期待される高精細かつ高速のビデオ信号に対して十分な応答性を有さない点、そして大画面サイズのディスプレイを製造する場合の均一性やコスト高等の問題点がある。液晶ディスプレイに替わるフラットパネルディスプレイの候補として発光ダイオードの可能性もあるが、大面積の単一基板上への発光ダイオードマトリクスの製造は困難であり、ブラウン管に置き替わる低コストのディスプレイとなるには至っていない。

【0003】これらの諸問題を解決する可能性を有するフラットパネルディスプレイとして、最近有機電界発光素子を採用したものが注目されている。これは、自発光で応答速度が大きく、視野角依存性がない長所を有する。

【0004】有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、透光性の陽極と金属陰極との間に、有機発光材料を

含む有機電界発光層を挟み込んだものである。C.W.Tang and S.A.VanSlyke らは、有機電界発光層をホール輸送層と電子輸送層との2層構成とし、陽極および陰極から有機電界発光層に注入されるホールと電子が再結合する際に発光する素子構造を最初に報告した (Appl. Phys. Lett. 51(12), 913-915 (Sept. 1987))。この素子構造はホール輸送層または電子輸送層のいずれかが発光層を兼ねているものである。発光は、発光材料の基底状態と励起状態とのエネルギーギャップに対応した波長帯で起きる。このように有機電界発光層を2層構造としたことで、駆動電圧の大幅な削減、発光効率の向上が図られ、これ以来、全固体型のフラットパネルディスプレイ等への応用を目指した研究が進められている。高発光効率を得るための発光材料としては、亜鉛錯体やアルミニウム錯体等、種々の金属錯体が現在までに提案されている。

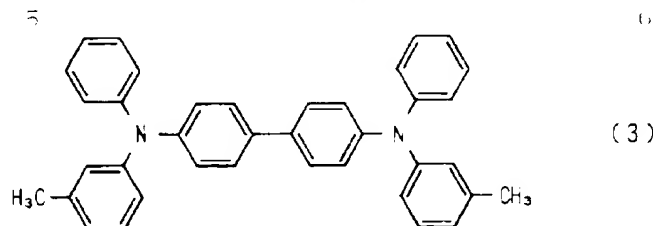
【0005】素子構造についても、その後、Adachi, T., Tsutsui, and S.Saito らによりホール輸送層、発光層および電子輸送層の3層構造とした例が (Jap. J. of Appl. Phys. 27-2, L260-L271 (1988))に報告された。さらに、電子輸送層に発光材料を含ませ、発光層を兼ねる電子輸送層とホール輸送層との2層構造が、C.W.Tang, S.A.VanSlyke and C.H.Chen らにより (J. of Appl. Phys. 65-9, 3610-3616 (1989))に報告された。これらの報告により、低電圧で高輝度発光の可能性が検証され、有機電界発光素子の研究開発は近年極めて活発におこなわれている。

【0006】しかしながら、有機EL素子の実用化に向けては、発光輝度あるいは耐久性等、解決すべき問題がいくつか残されている。高い発光輝度と、経時安定性に優れた有機電界発光素子の実現のためには、電子、ホールの輸送能力に加えて、有機-無機界面における障壁が小さく、電子あるいはホールの注入性に優れた、耐久性のある素子構造を開発する必要がある。

【0007】有機電界発光素子の初期の研究段階においては、ホール輸送材料として下式(3)に示すTPID (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) が使用されてきた。しかしながら、TPIDは融点が約170℃、ガラス転移点が約60℃と比較的低いので、有機電界発光素子のホール輸送材料として使用した場合、発光駆動時に発光以外に消費される無効電流が熱に変換されるために素子温度が上昇し、非発光欠陥の発生や、甚だしい場合にはホール輸送層の溶解が起こり発光が停止する場合があった。

【0008】

【化3】

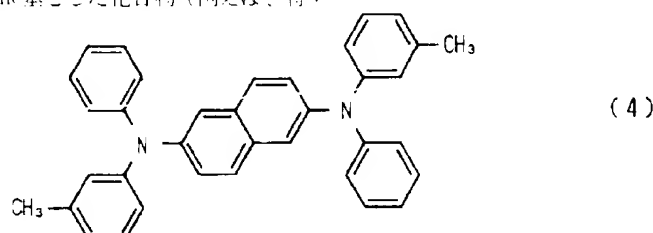


【0009】これらの不都合を解消するため、式(3)で示されるTPDのN置換基を、N,N'-naphthyl-phenylとした化合物(米国特許第561569号明細書)、またTPDの中心に位置するbiphenyl基をnaphthalene基とした下記式(4)で示される化合物(例えば、特開平8-87122号公報)、anthracene基とした化合物(例えば、特\*

\*開平8-5397号公報)、あるいはphenanthrene基とした化合物(例えば、特開平8-20770号公報、特開平8-20771号公報)等が開示されている

【0010】

【化4】

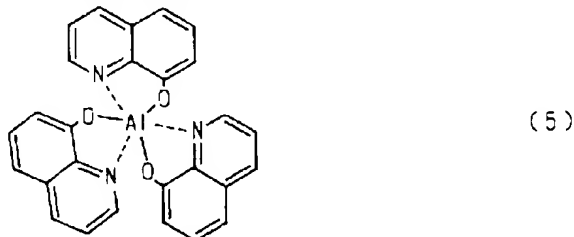


【0011】一方、電子輸送層に用いる電子輸送材料の一例として、先のC.W.Tangが開発した下記式(5)に示すアルミニウムキノリノール錯体 Tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminium(以下、Alq3と略記する)が多く用いられている。Alq3はその発光波長が529nmを

20nmにピークを有する緑色発光材料であり、その発光効率や発光寿命の点で、現時点までにいまだにこの材料を超える発光材料が得られていないと言ってよい

【0012】

【化5】



【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ホール輸送材料として挙げたいずれの化合物も総合的に満足のかくホール輸送性能を備えた材料には至っていない。すなわち、ホール輸送材料の性能向上の他に、陽極からホール輸送層へのホール注入段階におけるホール注入の効率化をも併せて考慮し、総合的なホール輸送能力を高める必要がある

【0014】さらに、電子輸送材料として一定の評価が得られているAlq3においても、スハッタリング等による陰極成膜時に入射金属粒子がAlq3を含む電子輸送層に与える損傷や、陰極金属と電子輸送層との非接触部分の発生等の構造欠陥の存在により、ダークスポットと呼ばれる非発光点の発生や、素子劣化の加速等が発生する場合があった。したがって、電子輸送材料そのものの性能向上の他に、陰極から電子輸送層への電子注入段階における電子注入の効率化や、陰極成膜時のダメージの回避も併せて考慮し、総合的な電子輸送能力を高★50

★める必要がある

【0015】本発明はかかる技術背景に鑑み提案するものであり、陽極とホール輸送層間におけるホール注入性能、および陰極と電子輸送層間における電子注入性能を高め、ホール輸送効率および電子輸送効率に優れた有機電界発光素子を提供し、有機電界発光素子やこれを用いたフラットパネルディスプレイの輝度や耐久性等の一層の向上を図ることをその課題とする

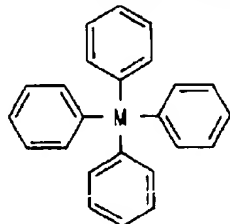
【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した課題を達成するために提案するものである。すなわち本発明の有機電界発光素子は、陽極および陰極との間に、ホール輸送層および電子輸送層を含む有機電界発光層を挟持した構造を有する有機電界発光素子において、さらに、この陽極およびホール輸送層との間にホール注入層を有するとともに、前記陰極および前記電子輸送層との間に電子注入層を有することを特徴とする

【0017】本発明の有機電界発光素子の好ましい構成

としては、陽極上に、ホール注入層と、少なくともホール輸送層と、発光層と、電子輸送層とからなる有機電界発光層と、電子注入層と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することを特徴とする。

【0018】また本発明の有機電界発光素子の他の好ましい構成としては、陽極上に、ホール注入層と少なくともホール輸送層と、電子輸送層とからなる有機電界発光層と、電子注入層と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することを特徴とする。かかる素子構造は、\*



(1)

ただし一般式(1)中、Mは金属原子を表す。好ましい金属原子としては、Ge、Sn、Pb、AsおよびAl等が例示される。またこれらテトラフェニル金属化合物は塩素、臭素等ハロゲンの塩であってもよい。

【0021】本発明におけるホール注入層の厚さは、10nm以下であることが望ましい。ホール注入層の厚さの下限は、均一な連続膜として形成されれば特に限定されないが、成膜装置における膜厚制御の観点からは1分子層厚以上、実用的には0.5nm以上が望ましい。

【0022】本発明の他の必須構成要件である電子注入層

\*ホール輸送層および電子輸送層のいずれか一方が発光層を兼ねるものである。

【0019】本発明の必須構成要件の一つであるホール注入層は、下記一般式(1)で示される少なくとも一種のテトラフェニル金属化合物を有することを特徴とする。

【0020】

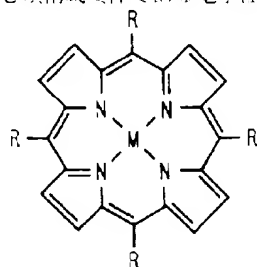
【化6】

は層は、下記一般式(2)で示される少なくとも一種のポルフィリン誘導体を有することが望ましい。一般式

(2)中、好ましい金属原子としては、Co、Cu、Pb、Cd、Zn、MnおよびCr等が例示される。このポルフィリン誘導体の特徴は、含窒素複素環の官能基をポルフィリン環の5、10、15および20位に有していることである。

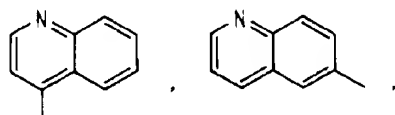
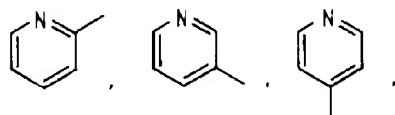
【0023】

【化7】

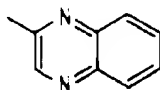


(2)

(ただし(2)式中、Rは



および



から選ばれる含窒素複素環官能基を、Mは金属原子をそれぞれ表す。)

【0024】電子注入層の厚さは、これも10nm以下であることが望ましい。厚さの上限は、均一な連続膜として形成されれば特に限定されない。成膜装置における膜厚制御の観点からは1分子層厚以上、実用的には0.5nm以上が望ましい。

【0025】本発明の有機電界発光素子は、陽極とホール輸送層との間に新たに極薄いホール注入層を設けたので、ITO等の透明導電材料からなる陽極と、ホール輸送層との界面における密着性が向上し、ホール注入効率が向上する。またこのホール注入層は、素子発熱時においてITO等の透明導電材料からの酸素や吸着水等のホール輸送層への拡散を防止するバリア層としても機能し、ホール輸送材料の劣化を防止する。さらに、ITO等の金属酸化物のエネルギー準位と、有機物であるホール輸送材料のエネルギー準位との中間のエネルギー準位を有するテトラフェニル金属化合物層を挿入することにより、この面からもホール注入効率の向上に寄与するものと推量される。このように、ホール注入層は陽極とホール輸送層間の界面状態を制御するものであるから、その膜厚は10nm以下の薄膜で十分である。またこのテトラフェニル金属化合物は昇華性であり、分子線蒸着法等の手段により、膜厚の制御された緻密な膜を容易に成膜することが可能である。

【0026】さらに本発明の有機電界発光素子は、陰極と電子輸送層との間に新たに極薄い電子注入層を設けたので、アルミニウム等の金属材料からなる陰極と、電子輸送層との界面における密着性が向上し、電子注入効率が向上する。またこの電子注入層は、素子発熱時においてアルミニウム等の金属材料からなる陰極からの酸素や吸着水等の電子輸送層への拡散を防止するバリア層としても機能し、電子輸送材料の劣化を防止する。さらに、アルミニウム等の金属のエネルギー準位と、有機物である電子輸送材料のエネルギー準位との中間のエネルギー準位を有するホルフォリン誘導体層を挿入することにより、この面からも電子注入効率の向上に寄与するものと考えられる。また陰極をスパッタリング等により成膜する際に、電子輸送層に与えるダメージを防止することもできる。このように、電子注入層は陰極と電子輸送層間の界面状態を制御するものであるから、その膜厚は10nm以下の薄膜で十分である。このホルフォリン誘導体は昇華性であり、分子線蒸着法等の手段により、膜厚の制御された緻密な膜を容易に成膜することが可能である。

【0027】これらの総合的な作用により、ホール輸送効率および電子輸送効率がともに向上するので、これらの相乗効果により高輝度かつ耐久性に優れた有機電界発光素子やこれを用いたフラットパネルディスプレイを製作することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照しつつ

さらに詳しく説明する。はじめに、本発明の有機電界発光素子をEL素子に適用した素子構成の概念につき、図1(a)～(c)に示す概略断面図を参照して説明する。これらのうち、図1(a)は透過型の有機電界発光素子、図1(b)は反射型の有機電界発光素子の素子構成を示す。図中の矢印は光が射出される方向を示す。

【0029】いずれの素子構成においても、符号1はガラス、プラスチック等の透明材料やその他シリコン等適宜の材料からなる基板である。有機電界発光素子を他の表示素子や駆動回路等と組み合わせて使用する場合には、基板1をこれら共用することができる。符号2は陽極であり、ITO(Indium Tin Oxide)やSnO<sub>2</sub>の他に、Sb含有SnO<sub>2</sub>、Al含有SnO<sub>2</sub>あるいはAu、薄膜等の透明導電材料からなる。またポリチオフェン、ポリピロール等の導電性高分子薄膜を用いてもよい。陽極の電気抵抗値は、素子の消費電力や発熱を低減するために、低抵抗であることが望ましい。陽極の成膜方法は特に限定されず、電子ビーム等による真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等その他を適宜採用できる。

【0030】符号3は有機電界発光層であり、この層構成については後述する。

【0031】符号4は陰極であり、電極材料としては例をばLi、Mg、Ca等の低仕事関数の活性な金属と、Al、Al-Li、Li等との合金あるいは積層構造を採用することができる。成膜法は特に限定されず、抵抗加熱等の真空蒸着法、イオンフレーティング法あるいはスパッタリング法等を採用できる。図1(a)に示す透過型の有機電界発光素子の場合には、この陰極4の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。また陰極4の導電性を補完するために、さらITOやSnO<sub>2</sub>等の透明導電膜を積層して用いてもよい。

【0032】符号5は必要に応じて形成される保護層であり、気密性や光学特性等を満たす材料であればプラスチック等の有機材料やSiO<sub>2</sub>等の無機材料を問わず、いずれも採用できる。

【0033】符号11および12は本発明の有機電界発光素子の特徴部分であり、符号11は陽極2と有機電界発光層3のホール輸送層（図1示）との間に挿入されるホール注入層である。また符号12は陰極4と有機電界発光層3の電子輸送層（本図示）の間に挿入される電子注入層である。

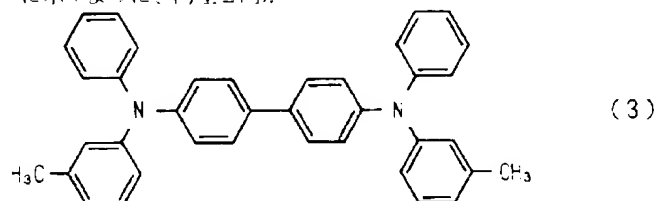
【0034】ホール注入層11は前述した一般式(1)で表されるテトラフェニル金属化合物の一種あるいは混合物から構成され、その成膜方法は抵抗加熱等による真空蒸着法、イオンフレーティング法、分子線蒸着法、分子線エビタキシ法等の真空技術を用いた成膜法の他に、化学修飾法、スピンコート法あるいはLB(Langmuir-Blodgett)法等の湿式成膜法を用いることができる。ホール注入層11は10nm以下の極薄膜であるので、膜厚制御性のよい成膜方法を採用することが望ましい。



## 1.1

【0035】電子注入層12は先述した一般式(2)で示されるホルフリン誘導体の一種あるいは混合物から構成され、その成膜方法は抵抗加熱等による真空蒸着法、イオンフレーティング法、分子線蒸着法、分子線エヒタキン法等の真空技術を用いた成膜法の他に、化学修飾法、スピンコート法あるいはLB(Langmuir-Blodgett)法等の湿式成膜法を用いることも可能である。電子注入層12は、これも10nm以下の極薄膜であるので、膜厚制御性のよい成膜法を採用することが望ましい。

【0036】有機電界発光層3の更に詳しい層構成を図2(a)～(b)に示す。有機電界発光層3の基本構成は、有機電界発光を得ることができる層構成であれば、従来から提案されているいづれかの構造をも採用できる。すなわち、図2(a)に示すように、陽極2側から、ホール輸送層6、発光層7、電子輸送層8の順に積層した3層構造の他に、ホール輸送層6および電子輸送層8のいずれかが発光性を有する場合には、発光層7をこれらの層で兼用し、図2(b)に示すように、陽極2側から、\*



【0039】発光層に用いる発光材料としては、先述した式(3)で示されるA1(a)3の他に、アントラセン、ピレン、ビスベンジラズアントラセン誘導体、テトラフェニルグブエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ヒロピリジン誘導体、バゾロン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ホフブアゾロピリジン誘導体、そしてポリマ系ではポリフェニレンビニレン誘導体、ポリハルフェニレン誘導体、ポリオフェン誘導体等を使用できるが、これらに限定されるものではない。また発光層に添加するドーパントとして、ルグレン、キナクリドン誘導体、DCM(4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル1H-ピラン)、バゾロン、バロレン、クマリン等を使用してもよい。

【0040】電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、電子輸送効率が高い物質であればよい。そのためには電子親和力および電子移動度が大きく、安定性が高く、さらに製造時および発光時に不純物を発生しない材料であることが望ましい。かかる材料としては、先述した式(3)で示されるA1(a)3が例示されるが、他の材料でもよい。

【0041】かかる各種有機電界発光層材料は、各材料そのものを順次積層することにより形成されるが、高分子ポリマ中に分散して積層し、陽極および陰極間に挟持さ

## 1.2

\*ら、ホール輸送層6、電子輸送層8の2層構造とすることも可能である。

【0037】ホール輸送層6はホール輸送材料単独であるいはホール輸送材料を有機高分子等のマトリクス中に均質に分散して形成される。ホール輸送材料としては、下記式(3)に示すTPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)や、そのビフェニル骨格を縮合環に置換した化合物、N-イソプロピルカルバゾール等の3級アミン類、ヒラズリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロンアニン誘導体で代表される複素環化合物、ポリマ系ではこれら単量体を側鎖に有するポリカーボネート誘導体やポリスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾールあるいはポリシラン等が好ましく使用できるが、特に限定はされない。

【0038】

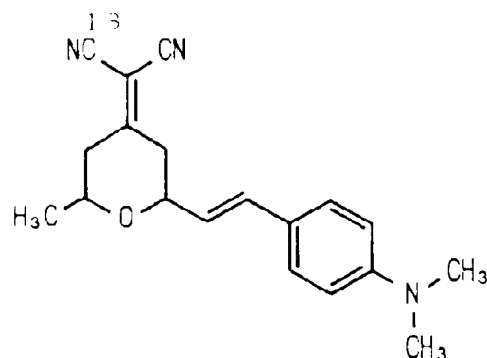
【化8】

としてもよい。高分子ポリマとしては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン等が例示されるがこれらに限定されることはない。発光に寄与するこれら各層の形成方法は、抵抗加熱や電子ビーム等による蒸着法、イオンフレーティング法、分子線蒸着法、分子線エヒタキン法、スパッタリング法等の乾式成膜法が好ましいが、この他にも化学修飾法、スピンコート法、LB法等の湿式成膜法を用いることも可能である。

【0042】ホールあるいは電子の電荷輸送性能を向上するためには、ホール輸送層6と電子輸送層8のいずれか一方あるいは両方が、複数種の材料を積層した構造、あるいは複数種の材料を混合した構造であってもよい。また発光性能を向上するために、ホール輸送層6、発光層7および電子輸送層8のいずれか一つの層あるいは複数の層に、蛍光材料を含有させてもよい。かかる蛍光材料としては特に限定されないが、例えばキナクリドンや下記構造式(6)で示されるDCM(4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル1H-ピラン)等が例示される。これらの場合には、発光効率をさらに改善するために、ホールまたは電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0043】

【化9】



( 6 )

【0044】図2 (a) に示したE.L.素子においては陽極2と陰極4の間に直流電圧を印加することにより陽極2からホール注入層11を介して注入されたホールがホール輸送層6を経て、また陰極4から電子注入層12を介して注入された電子が電子輸送層8を経て、それぞれ発光層7に到達する。この結果、発光層7においては電子・ホールの再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。図2 (b) に示す発光層を省略した層構成の場合には、ホール輸送層6と電子輸送層8の界面から所定波長の発光を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。また先に図1 (a) に示した透過型のE.L.素子の場合には、発光は保護層5側からも観測される。

【0045】有機電界発光素子に印加する電流は通常直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値・電圧値は素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、可及的に小さい電気エネルギーで効率的に発光させることが望ましい。

【0046】本発明の発光素子を実際の有機E.L.素子に適用した一例を、図3の概略斜視図に示す。図3のE.L.素子は、陰極4と陽極2の間に、電子注入層12、有機電界発光層3およびホール注入層11からなる積層体を配設したものである。有機電界発光層3の層構成は、上述した図2 (a) あるいは図2 (b) のいずれでもよい。陰極4と陽極2は、ともにストライプ状にハタチングするとともに互いにマトリクス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路10および11により時系列的に信号電圧を印加し、その交叉位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のE.L.素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また陰極4と陽極2のストライプ状パターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色に対応して配置し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。図示のE.L.素子は、8×3RGB構成の単純マトリクスディスプレイの構成例であるが、従来公知の駆動回路、電極構成等はいずれも採用することができる。

【0047】以下、本発明の有機電界発光素子の好適な\*50

\*実施例につき、適宜比較例を加えながらさらに詳細な説明を加える。ただし本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

#### 【0048】実施例1

##### 有機電界発光素子の作成

本実施例は、一般式(1)のテトラフェニル金属化合物のうち、テトラフェニルゲルマニウム(TPGeと略記する)をホール注入層の材料とするとともに、一般式(2)のホルワイリン誘導体のうち、5,10,15,20-テトラ(4-ヒリジル)-2,11H,23H-ホルワイリンニッケル(NiTPyPと略記する)を電子注入層材料として採用し、有機電界発光素子を作製した例である。

【0049】分子線蒸着装置中に、100nmの厚さのITOからなる陽極が一面面に形成された30mm×30mmのガラスの基板を分子線源の25cm上方にセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2×0mm×2×0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、分子線蒸着法により10<sup>-4</sup>Pa以下の超高真空下でTPGeを例えば1nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成した。成膜レートは水晶振動子による膜厚モニタにより例えば0.1nm/sec以下に制御した。

【0050】つぎに、ホール注入層が形成された基板を抵抗加熱方式の真空蒸着装置に搬送し、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、同じく複数の2×0mm×2×0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接し、かつ先に形成されたホール注入層のパターンに位置合わせして配置し、真空蒸着法により10<sup>-4</sup>Pa以下の高真空下で先の式(3)で示したTPPyを例えば50nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。成膜レートは水晶振動子による膜厚モニタにより例えば2nm/secに制御した。

【0051】さらに同じ抵抗加熱方式の真空蒸着装置内で、発光層と電子輸送層を兼ねる材料として先述した式(5)で示されるA1q3をホール輸送層上に接して蒸着した。A1q3の層厚も例えば50nmとし、成膜レートはこれも水晶振動子による膜厚モニタにより例えば2nm/secに制御した。

## 15

【0052】さらに発光層と電子輸送層を兼ねるA1q3層が形成された基板を分子線蒸着装置に搬送し、分子線ソースの上方250nmの位置にセッティングした蒸着マスクとして、同じく複数の2、0nm×2、0nmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、かつ先に形成されたA1q3層のパターンに位置合わせして配置し、分子線蒸着法により10<sup>-7</sup>Torr以下の超真空下でN1TPxに例えば1nmの厚さに成膜し、電子注入層を形成した。成膜レートは水晶振動子による膜厚モニタにより0、1nm/sec以下に制御した。なおホール注入層および電子注入層の形成に分子線蒸着法を採用したのは、通常の抵抗加熱蒸着法等に比較して極薄膜形成における膜厚制御が容易であるためである。

【0053】陰極材料としてMgとAgの積層膜を採用し、これは通常の抵抗加熱の真空蒸着により、蒸着レートを1nm/secとして例えば50nm(Mg)および150nm(Ag)の厚さに形成し、実施例1による有機電界発光素子の基本形を作製した。

## 【0054】発光特性の評価

このように作製した実施例1の有機電界発光素子は、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は緑色であり、分光測定をおこなった結果、図4に示すように650nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。分光測定は、大塚電子製のフォトリオーダーインを検出器とした分光器を用いた。図4のスペクトルはA1q3の発光スペクトルと一致し、すなわち素子の発光はA1q3によるものであることが確認された。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧5Vで1000cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。この有機電界発光素子を作製後、室内に1週間放置したが、素子劣化は観測されなかった。また印加電圧10Vを連続的に通電して連続発光して強制劣化させた際、発光が完全に消失する迄の素子寿命は5日間であった。

## 【0055】実施例2

本実施例は、前実施例1でホール注入層材料として採用したTPGに替えてテトラフェニル鉛(TPPhと略記する)を電子注入層材料として採用したN1TPxに替えて、5、10、15、20-テトラ-4-ヒリジル)-2,3,6-ホルフィリン亜塩(2,3,6-HFPhと略記する)を電子注入層材料として採用した他は、各有機電界発光層の層構成、成膜法とも前実施例1に準拠して有機電界発光素子を作製した。

【0056】本実施例2の有機電界発光素子も、実施例1と同様の緑色の発光を呈した。分光測定の結果、スペクトルは実施例1の有機電界発光素子のスペクトルと一致し、A1q3の発光によるものであることが確認された。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧10Vで1500cd/m<sup>2</sup>の

## 16

輝度が得られた。この有機電界発光素子を作製後、室内に1週間放置したが、素子劣化は観測されなかった。

## 【0057】実施例3

本実施例は、前実施例1でホール注入層材料として採用したTPGに替えて、テトラフェニル鉛(TPPhと略記する)を用いるとともに、電子注入層材料として採用したN1TPxに替えて、5、10、15、20-テトラ-4-ヒリジル)-2,3,6-ホルフィリン亜塩(2,3,6-HFPhと略記する)を電子注入層材料として採用した他は、各有機電界発光層の層構成、成膜法とも前実施例1に準拠して有機電界発光素子を作製した。

【0058】本実施例3の有機電界発光素子も実施例1と同様の緑色の発光を呈した。分光測定の結果、スペクトルは実施例1の有機電界発光素子のスペクトルと一致し、A1q3の発光によるものであることが確認された。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧10Vで1200cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。この有機電界発光素子を作製後、室内に1週間放置したが、素子劣化は観測されなかった。

## 【0059】比較例1

比較のため、陽極とホール輸送層との間にテトラフェニル鉛金属化合物によるホール注入層を形成しなかった他は、電子注入層や各有機電界発光層の層構成、成膜法とも前実施例1に準拠して有機電界発光素子を作製した。

【0060】比較例1の有機電界発光素子も実施例1と同様の緑色の発光を呈した。分光測定の結果、スペクトルは実施例1の有機電界発光素子のスペクトルと一致し、A1q3の発光によるものであることが確認された。しかしながら、実施例1の有機電界発光素子と同一の輝度を得るための消費電力は、約30%増加し、素子寿命も実施例1の有機電界発光素子の5日間から25日間に減少した。

## 【0061】比較例2

比較のため、陰極と電子輸送層との間にホルフィリン誘導体による電子注入層を形成しなかった他は、ホール注入層や各有機電界発光層の層構成、成膜法とも前実施例1に準拠して有機電界発光素子を作製した。

【0062】比較例2の有機電界発光素子も実施例1と同様の緑色の発光を呈した。分光測定の結果、スペクトルは実施例1の有機電界発光素子のスペクトルと一致し、A1q3の発光によるものであることが確認された。しかしながら、実施例1の有機電界発光素子と同一の輝度を得るための消費電力は、約30%増加し、素子寿命も実施例1の有機電界発光素子の5日間から10日間に減少した。

## 【0063】比較例3

比較のため、陽極とホール輸送層との間にテトラフェニル鉛金属化合物によるホール注入層、および陰極と電子輸送層との間にホルフィリン誘導体による電子注入層を、

17

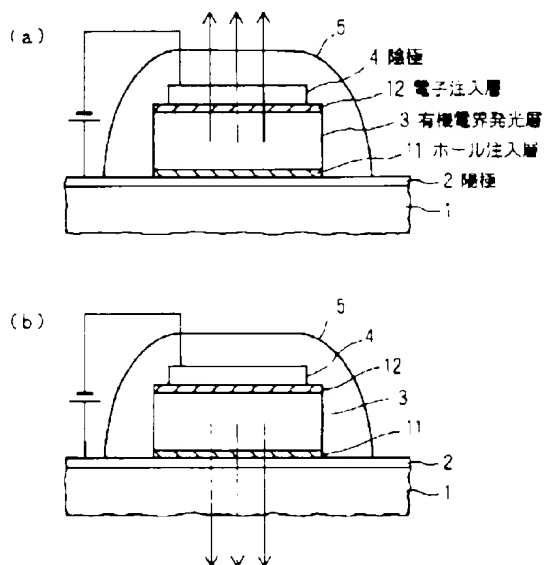
ともに形成しなかった他は、各有機電界発光層の層構成・成膜法とも前実施例1に準拠して有機電界発光素子を作製した。

【0064】比較例3の有機電界発光素子も実施例1と同様の緑色の発光を呈した。分光測定の結果、スペクトルは実施例1の有機電界発光素子のスペクトルと一致し、A1+3の発光によるものであることが確認された。しかしながら、実施例1の有機電界発光素子と同一の輝度を得るための消費電力は、約35%増加し、素子寿命も実施例1の有機電界発光素子の35日間から2日

間へ減少した。

【0065】以上本発明の有機電界発光素子について詳細な説明を加えたが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。例えば、ホール注入層の材料としてのテトラフェニル金属化合物として採用したTfGe、TPSnあるいはTPPbの他にもその他各種の金属化合物やそのハロゲン塩を採用してもよい。また電子注入層の材料として採用するホルフィリン誘導体として実施例にあげたNiTPyP、ZnTPyPおよびTiTPyPの他にも各種金属化合物やそのハロゲン塩

【図1】



18

造、あるいはこれらの形成方法も、従来既知の構造は製法はいずれも採用できる。

【0066】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、有機電界発光素子におけるホール注入性能および電子注入性能がいずれも向上し、消費電力が少なく寿命の長い安定な有機電界発光素子およびこれを用いたフラットパネルディスプレイを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子を、EL素子に適用した素子構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子を、EL素子に適用した素子構成を示す概略断面図であり、有機電界発光層の層構成を示す。

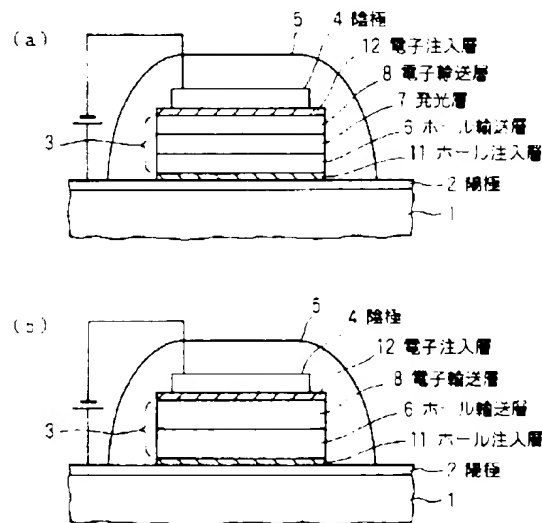
【図3】有機電界発光素子を、フラットパネルディスプレイに適用した装置構成を示す概略斜視図である。

【図4】実施例1の有機電界発光素子の発光スペクトルである。

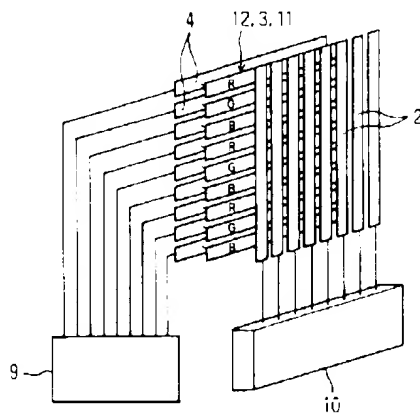
【符号の説明】

1…基板、2…陽極、3…有機電界発光層、4…陰極、5…保護層、6…ホール輸送層、7…発光層、8…電子輸送層、9、10…制御回路、11…ホール注入層、12…電子注入層

【図2】



【図3】



【図4】

